

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Imanari et al.  
10/30/03  
Q78064  
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年10月31日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-317734

[ST.10/C]:

[JP2002-317734]

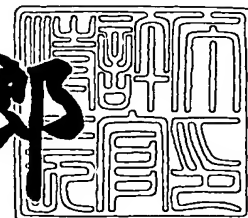
出 願 人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 3月14日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3017218

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P154815  
【提出日】 平成14年10月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09K 11/64  
C09K 11/77  
C09K 11/55  
H01J 11/00

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 今成 裕一郎

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 槐原 隆義

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100113000  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子用蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式  $M^1_{1-a-b}M^2_aM^3_{1-c}M^4_{11-d}M^5_{b+c+d}O_{19-(b+d)/2}$  (一般式中の  $M^1$  は L a、Y および G d からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^2$  は C e および T b からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^3$  は M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^4$  は A l および G a からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^5$  は M n および E u からなる群より選ばれる 1 種以上である。一般式中における a は 0 以上 1 未満の範囲であり、b は 0 以上 1 未満の範囲であり、 $a + b$  は 1 未満であり、c は 0 以上 1 未満の範囲であり、d は 0 以上 1 未満の範囲であり、 $b + c + d$  は 0 より大きい。) で表される化合物からなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項 2】

$b + c + d$  が 0. 0 0 1 以上 1 以下の範囲である請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 3】

$M^1$  が L a と Y とからなる請求項 1 または 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

$M^4$  が A l である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」という。）および希ガスランプなどの、真空紫外線励起発光素子に好適な蛍光体およびその蛍光体を用いる真空紫外線励起発光素子に関するものである。

【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

蛍光体は、PDPや希ガスランプなどのような真空紫外線励起発光素子に用いられており、真空紫外線によって励起され発光する蛍光体はすでに知られている。そのうち、アルミン酸塩蛍光体としては、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ が青色蛍光体として、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ が緑色蛍光体として実用化されている。さらに、真空紫外線励起発光素子用のアルミン酸塩蛍光体としては、 $\text{Ba}_{0.83}\text{Al}_{11.9}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{18.73}$ （例えば、特許文献1参照。）や $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ （例えば、非特許文献1参照。）が緑色蛍光体として提案されている。

## 【0003】

ここで、真空紫外線励起発光素子は、希ガス中の放電によりプラズマを発生させ、プラズマを発生させた場所の近傍に配置した蛍光体にプラズマから放射された真空紫外線を照射して蛍光体を励起し、蛍光体から放射される可視光により発光する仕組みとなっている。このため蛍光体は、プラズマに曝露される。従来の蛍光体は、このプラズマ曝露後に蛍光体の輝度が低くなるという問題があり、プラズマ曝露後に輝度の低下が少ない蛍光体が求められていた。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平10-1666号公報

## 【非特許文献1】

蛍光体同学会、「蛍光体ハンドブック」、オーム社、p. 332

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、プラズマ曝露後の輝度の低下が少ない真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく蛍光体の組成について鋭意研究を重ねた結果、特定の希土類金属元素と、Mgおよび／またはZnとを含有する特定のアルミン酸塩および／またはガリウム酸塩と付活剤とを含有する蛍光体が、真空

紫外線励起で強い発光を示し、プラズマ曝露による輝度の低下が少ないことを見出し、本発明を完成するに到った。

## 【 0 0 0 7 】

すなわち本発明は、一般式  $M^1_{1-a-b}M^2_aM^3_{1-c}M^4_{1-d}M^5_{b+c+d}O_{19-(b+d)/2}$  (一般式中の  $M^1$  は L a、Y および G d からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^2$  は C e および T b からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^3$  は M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^4$  は A l および G a からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^5$  は M n および E u からなる群より選ばれる 1 種以上である。一般式中における a は 0 以上 1 未満の範囲であり、b は 0 以上 1 未満の範囲であり、a + b は 1 未満であり、c は 0 以上 1 未満の範囲であり、d は 0 以上 1 未満の範囲であり、b + c + d は 0 より大きい。) で表される化合物からなる真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。また本発明は、前記の蛍光体を用いる真空紫外線励起発光素子を提供する。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体は、一般式  $M^1_{1-a-b}M^2_aM^3_{1-c}M^4_{1-d}M^5_{b+c+d}O_{19-(b+d)/2}$  で表わされる化合物からなる。 $M^1$  は希土類元素の中でも L a、Y および G d からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^2$  は希土類元素の中でも C e および T b からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^3$  は M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^4$  は A l および G a からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^5$  は M n および E u からなる群より選ばれる 1 種以上である。 $M^5$  は付活剤である。一般式中における a は 0 以上 1 未満の範囲であり、b は 0 以上 1 未満の範囲であり、a + b は 1 未満であり、c は 0 以上 1 未満の範囲であり、d は 0 以上 1 未満の範囲であり、b + c + d は 0 より大きい。

## 【 0 0 0 9 】

$M^1$  は L a を含む場合が好ましく、L a と Y とからなる場合がより好ましく、Y の含有量はモル比  $Y / (L a + Y)$  が 0. 0 0 0 1 以上 0. 8 以下の範囲であ

ることがより好ましい。さらに好ましくは0.001以上0.5以下の範囲であり、さらに一層好ましくは0.01以上0.2以下の範囲である。

## 【0010】

一般式中のaの範囲は0.0001以上0.9以下の範囲が好ましく、より好ましくは0.0005以上0.8以下であり、さらに好ましくは0.001以上0.6以下である。

## 【0011】

$M^3$ がMgおよびZnの2種からなる場合は、 $M^2$ 中のMgのモル比 $Mg / (Mg + Zn)$ が多いほどプラズマ曝露後の輝度低下が少ないので好ましく、Mgのみからなる場合がさらに好ましい。

## 【0012】

$M^4$ はAlのみからなる場合とAlおよびGaの2種からなる場合が好ましい。 $M^4$ がAlおよびGaの2種からなる場合は、 $M^4$ 中のAlのモル比 $Al / (Al + Ga)$ が多いほどプラズマ曝露後の輝度の低下が少ないので、より好ましく、 $M^4$ がAlのみからなる場合がさらに好ましい。

## 【0013】

次に、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の蛍光体の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、所定の金属化合物の混合物を焼成することによって製造することができる。所定の金属化合物の混合物は、焼成により一般式 $M^1_{1-a-b}M^2_aM^3_{1-c}M^4_{11-d}M^5_{b+c+d}O_{19-(b+d)/2}$ （式中の $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^3$ 、 $M^4$ 、 $M^5$ は前記と同じ意味を有し、a、b、c、dの値は前記と同じ範囲である。）で表される化合物からなる蛍光体となる混合物である。例えば、好ましい組成の一つである組成式 $La_{0.9}Y_{0.1}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Al_{11}O_{19}$ で表される化合物からなる蛍光体は、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $MnO_2$ 、 $Al_2O_3$ を所定の組成となるように秤量し、混合して焼成することにより製造することができる。

## 【0014】

本発明の蛍光体を製造するためのランタン化合物、イットリウム化合物、ガドリニウム化合物、セリウム化合物、テルビウム化合物、マグネシウム化合物、亜

鉛化合物、アルミニウム化合物、ガリウム化合物、マンガン化合物、ユーロピウム化合物としては、例えば高純度（99%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（99%以上）の酸化物が使用できる。

## 【0015】

これらの化合物の混合には、通常工業的に用いられているボールミル、V型混合機、または攪拌装置等を用いることができる。

## 【0016】

混合した後、例えば、900℃以上1700℃以下の温度範囲にて1時間から100時間保持して焼成することにより本発明の蛍光体が得られる。また、金属化合物の混合物から水分を除去したり、金属化合物として、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩などの高温で分解し酸化物になりうるものを用いた場合、前記金属化合物を酸化物とするために、焼成の前に、例えば、400℃以上900℃未満の温度範囲で仮焼することができる。

## 【0017】

焼成時の雰囲気としては、特に限定されるものではなく、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気；空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴン等の酸化性雰囲気；水素含有窒素、水素含有アルゴン等の還元性雰囲気のいずれでも用いることができるが、例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガスに水素を0.1から10体積%含有させた還元性雰囲気が好ましい。また、還元性の強い雰囲気で焼成するために適量の炭素を金属化合物の混合物に添加して焼成することもできる。仮焼時の雰囲気は不活性雰囲気、酸化性雰囲気、還元性雰囲気のいずれでもよい。

## 【0018】

また、蛍光体の粒子の結晶性を高めるために、再度焼成することもできる。さらに結晶性を高めるためにフラックスを添加することもできる。

## 【0019】

以上の方法により得られた蛍光体の粉末を、ボールミルやジェットミルなどの工業的に通常用いられる方法により粉砕することができ、粉砕と焼成を2回以上繰り返してもよい。得られた蛍光体粉末を必要に応じて洗浄あるいは分級するこ



ともできる。

#### 【0020】

以上の方法等により得られる本発明の蛍光体は、真空紫外線により励起されて通常は緑色に発光し、すでに実用化されている緑色アルミン酸塩蛍光体である  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$  と比べて真空紫外線による励起時の輝度が高く、プラズマ曝露後の輝度の低下が少ないので、PDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適である。

#### 【0021】

なお、PDPの製造工程には、蛍光体にバインダーや有機溶剤を加えてペーストとしてPDPの基板に塗布した後、 $300\sim 600^{\circ}C$ で焼成する工程があるが、本発明の蛍光体はこの焼成により輝度の低下を起こさず、むしろ輝度が上昇することもあるので、本発明の蛍光体はPDP用としてさらに好適である。

#### 【0022】

ここで、本発明の蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光表示素子の例としてPDPを挙げてその製造方法について説明する。PDPの製造方法としては例えば、特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すなわち、青色、緑色、赤色発光用のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体を、例えば、セルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物および有機溶媒からなるバインダーと混合して蛍光物質ペーストを調製する。本発明の背面基板の内面の、隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、蛍光体ペーストまたは蛍光物質ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、 $300\sim 600^{\circ}C$ の温度範囲で焼成し、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを製造することができる。

#### 【0023】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施

例に限定されるものではない。

蛍光体の輝度の測定は、蛍光体を真空槽内に設置し、 $6.7 \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-2} \text{ torr}$ ) 以下の真空に保持し、エキシマ  $146 \text{ nm}$  ランプ（ウシオ電機株式会社製 H0012 型）を用いて真空紫外線を照射して行った。また、蛍光体を空気中において  $500^\circ\text{C}$  で 30 分保持して加熱処理を行った後に前記と同様にして輝度の測定を行った。さらに、加熱処理後の蛍光体を、圧力が  $13.2 \text{ Pa}$  で組成が 5 体積% Xe - 95 体積% Ne の雰囲気中に設置し、 $50 \text{ W}$  のプラズマに 15 分間曝露させてプラズマ曝露処理を行った後に前記と同様にして輝度の測定を行った。

#### 【0024】

##### 実施例 1

$\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ （一般式  $\text{M}^1_{1-a-b}\text{M}^2_a\text{M}^3_{1-c}\text{M}^4_{11-d}\text{M}^5_{b+c+d}\text{O}_{19-(b+d)/2}$  において  $\text{M}^1$  が  $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}$ 、 $\text{M}^3$  が  $\text{Mg}$ 、 $\text{M}^4$  が  $\text{Al}$ 、 $\text{M}^5$  が  $\text{Mn}$  であり、 $a$  が 0、 $b$  が 0、 $c$  が 0.05、 $d$  が 0 の場合である。）を製造するにあたり、酸化ランタン（信越化学工業株式会社製：純度 99.99%）と酸化イットリウム（信越化学工業株式会社製：純度 99.99%）と塩基性炭酸マグネシウム（協和化学工業株式会社製：純度 99% 以上）と水酸化アルミニウム（住友化学工業株式会社製：純度 99% 以上）と炭酸マンガン（和光純薬工業株式会社製：純度 99.9%）とをモル比で  $\text{La} : \text{Y} : \text{Mg} : \text{Al} : \text{Mn} = 0.9 : 0.1 : 0.95 : 11.0 : 0.05$  となるように秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒に用いた湿式ボールミルにより 4 時間混合した。スラリー中の溶媒はエバポレーターで除去し、乾燥して得られた混合粉末をアルミナルツボを用いて、空気雰囲気中において  $1550^\circ\text{C}$  で 24 時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷した。次いで、アルミナボートを用いて、水素と窒素との混合ガス（水素を 2 体積% 含有）の還元雰囲気中において、 $1400^\circ\text{C}$  で 2 時間保持して再焼成し、その後室温まで徐冷した。得られた蛍光体について加熱処理およびプラズマ曝露処理を行い、発光輝度の測定を行った。得られた蛍光体は真空紫外線の照射により緑色に発光し、各処理前の発光輝度を 100 とした時、加熱処理後の発光輝度が 104、プラズマ曝露処理後の発光輝度が 100 であった。

## 【 0 0 2 5 】

## 比較例 1

$Ba_{1.0}Mn_{0.1}Al_{11.9}O_{18.95}$  ( $BaAl_{12}O_{19}:Mn$  の一つであり、 $BaAl_{12}O_{19}$  の  $Al$  のうち 0.1 モルが付活剤の  $Mn$  に置き換わった化合物) を製造するに当たり、炭酸バリウム (和光純薬工業株式会社製: 純度 99.9%) と水酸化アルミニウム (住友化学工業株式会社製: 純度 99% 以上) と炭酸酸マンガ (和光純薬工業株式会社製: 純度 99.9%) をモル比で  $Ba:Al:Mn = 1.0:11.9:0.1$  となるように秤量し、イソプロパノール中で 1 時間攪拌混合後、溶媒をエバポレーターで除去し、乾燥して混合粉末を得た。得られた混合粉末をアルミナボートを用いてアルゴンと水素との混合ガス (水素を 2 体積% 含有) の還元雰囲気中において  $1450^{\circ}C$  で 2 時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷した。得られた蛍光体について加熱処理およびプラズマ曝露処理を行い、発光輝度の測定を行った。得られた蛍光体は真空紫外線の照射により緑色に発光し、各処理前の発光輝度を 100 とした時、加熱処理後の発光輝度が 100、プラズマ曝露処理後の発光輝度が 72 であった。

## 【 0 0 2 6 】

## 【発明の効果】

本発明の蛍光体は、プラズマ曝露後の輝度が高いので PDP および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適であり、高輝度の真空紫外線励起発光素子の実現できるので、工業的に極めて有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の実施例 1 の蛍光体の発光スペクトルを示す図。

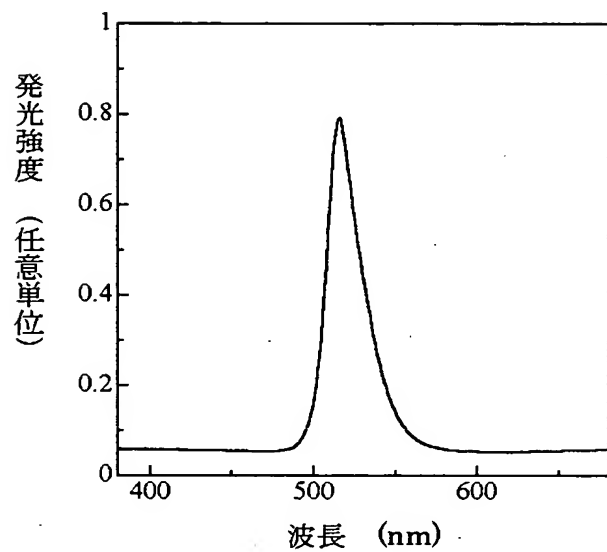
## 【図 2】

本発明の実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルを示す図。

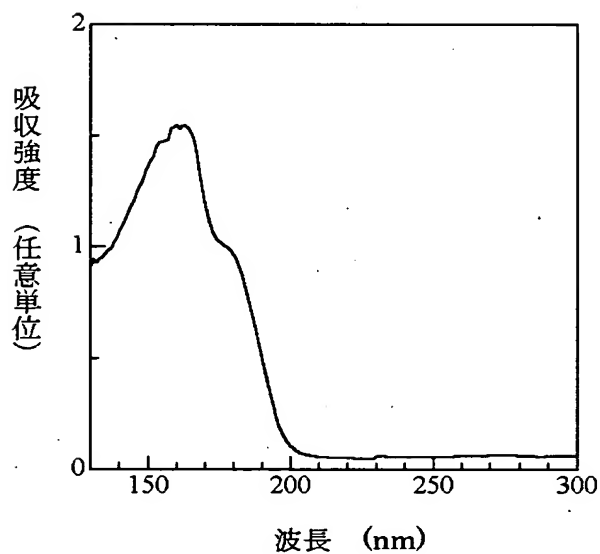
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

プラズマ曝露後の輝度が高い真空紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。

【解決手段】

一般式  $M^1_{1-a-b}M^2_aM^3_{1-c}M^4_{11-d}M^5_{b+c+d}O_{19-(b+d)/2}$  (一般式中の  $M^1$  は L a、Y および G d からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^2$  は C e および T b からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^3$  は M g および Z n からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^4$  は A l および G a からなる群より選ばれる 1 種以上であり、 $M^5$  は M n および E u からなる群より選ばれる 1 種以上である。一般式中における a は 0 以上 1 未満の範囲であり、b は 0 以上 1 未満の範囲であり、a + b は 1 未満であり、c は 0 以上 1 未満の範囲であり、d は 0 以上 1 未満の範囲であり、b + c + d は 0 より大きい。) で表される化合物からなる真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社